

## 明細書

## 高分子電解質複合膜、その製造方法及びその用途

## 5 技術分野

本発明は、微細孔を有する多孔質基材に、疎水部と親水部とからなる高分子電解質が充填された複合層を有する高分子電解質複合膜、その製造方法及びその用途に関する。

## 10 背景技術

近年プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いた燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）の研究が活発である。固体高分子電解質型燃料電池は、低温で作動し、単位面積あたりの出力が高く小型化が可能であるという特徴を有している。これら特徴から、固体高分子電解質型燃料電池は車載用電源等の用途に対し有望であり、その基本材料となる高分子電解質膜がいくつか提案されている。

例えば、高分子電解質を多孔質基材に充填した高分子電解質複合膜が提案されている（特開平6-29302号公報）。この複合膜は、高分子電解質からなる膜に比べて機械的強度は改善されているものの、イオン伝導度が十分ではなく、満足な発電性能が得られていない。

本発明の目的は、高い発電性能を示す高分子電解質複合膜、その製造方法およびその用途を提供するものである。

## 発明の開示

25 本発明者等は、高い発電性能を示す高分子電解質複合膜を見出すべく、高分子電解質について鋭意検討を重ねた結果、高分子電解質として固体状態において疎水部と親水部の相分離構造を有し、かつ該相分離構造における疎水性ドメ

インの大きさと親水性ドメインの大きさの和が、多孔質基材の微細孔の平均細孔直径以下である高分子電解質を多孔質基材に充填した時、得られた高分子電解質複合膜が高い発電性能を示すことを見出し、さらに種々の検討を加え、本発明を完成した。

5 すなわち本発明は、多孔質基材の微細孔中に、疎水部と親水部とからなる高分子電解質を有する高分子電解質複合膜であって、該高分子電解質が、固体状態において疎水部と親水部の各相が相分離構造を形成し、かつ下式(1)

$$a + b \leq d \quad (1)$$

(式中、aは相分離構造における疎水性ドメインの大きさ(nm)、bは親水性ドメインの大きさ(nm)、dは多孔質基材の微細孔の平均細孔直径(nm)を表す。)

を満たす高分子電解質複合膜を提供するものである。

また本発明は、上記高分子電解質複合膜の製造方法を提供するものである。  
さらに本発明は、上記の高分子電解質複合膜を用いてなる燃料電池を提供する  
15 ものである。

### 図面の簡単な説明

図1：本発明における疎水性ドメインの大きさaと親水性ドメインの大きさbとの和を求める第1の模式図。

20 図2：本発明における疎水性ドメインの大きさaと親水性ドメインの大きさbとの和を求める第二の模式図。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

25 本発明の高分子電解質複合膜は、固体状態において疎水部と親水部の相分離構造を形成し、疎水部と親水部とからなる高分子電解質の疎水性ドメインの大

きさ  $a$  (nm) 、親水性ドメインの大きさ  $b$  (nm) および多孔質基材の微細孔の平均細孔直径  $d$  (nm) とが前記式(1)を満たすことを特徴とする。

ここで、疎水性ドメインの大きさ  $a$  (nm) 、親水性ドメインの大きさ  $b$  (nm) は、例えば、透過型電子顕微鏡、小角X線回折等により測定することができる。

なかでも前者が好ましく用いられる。  $a$  と  $b$  の測定方法は、例えば、疎水部と親水部とからなる高分子電解質のみからなる膜の厚み方向に切り出した超薄切片を染色法で常法により、疎水相と親水相とに染め分け、それぞれの相に内包される最大円の直径を 10 個以上測定し、それぞれの平均値を算出する。このようにして求めたそれぞれの直径の平均値を疎水性ドメインの大きさ  $a$  (nm) 、親水性ドメインの大きさ  $b$  (nm) とする。また疎水性ドメインの大きさと親水性ドメインの大きさの和である  $a + b$  は、上記のようにして求めた値を代入して計算してもよいし、電解質が、連続した疎水部と親水部の相分離構造を形成している場合には、染め分けた疎水相と親水相の両相に内包される最大円の直径を、10 個以上測定し、その平均値で代用しても良い。

例えば疎水部と親水部とが連続した相分離構造であるラメラ構造の場合(図 1)、上述した両相にそれぞれ内包される円は  $a_1$  および  $b_1$  となる。また両相に内包される最大の円は  $A_1$  となる。また厚みが不規則なラメラ構造となっている場合(図 2)、両相にそれぞれ内包される円は  $a_2$  および  $b_2$  となる。また両相に内包される最大の円は  $A_2$  となる。上記のようにして決めた円を、場所を変えて 10 個以上求め、その直径の平均値を疎水性ドメインの大きさ  $a$  と親水性ドメインの大きさ  $b$  としても良いし、最大の円の直径を合計値  $a + b$  (nm) としてもよい。

本発明で用いられる高分子電解質は上記いずれかの方法で求めた  $a + b$  と多孔質基材の微細孔の平均細孔直径  $d$  (nm) とが上記式(1)を満足すればよい。

高分子電解質のみからなる膜の製造は、後述する高分子電化質複合膜を製造するときと同じ溶媒、同じ乾燥条件で製造されたものを用いることが好ましい。

a + b と d の関係は、

$$a + b \leq d / 2$$

5 を満たすことがより好ましい。

a と b の和 (a + b) は、通常 1 nm 以上、好ましくは 3 nm 以上、より好ましくは 10 nm 以上である。また通常は 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 80 nm 以下である。

高分子電解質の親水部は、親水性を有する繰り返し単位からなるものである。

10 親水性を有する繰り返し単位とは、例えば、イオン交換基を有する繰り返し単位が例示でき、イオン交換基としては、例えば  $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-POH(OH)$ 、 $-Ph(OH)$  ( $Ph$  はフェニル基を表す) 等の陽イオン交換基や、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR'R''^+$ 、 $-NH_3^+$  等 ( $R$  : アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を表す) 等の陰イオン交換基が挙げられる。これらの基はその一部  
15 または全部が対イオンとの塩を形成していても良い。また高分子主鎖中に  $-SO_2NHSO_2-$  のような基を含む繰り返し単位も親水性を有する繰り返し単位として挙げられる。

高分子電解質の疎水部としては、疎水性を有する繰り返し単位からなるもの  
である。疎水性を有する繰り返し単位とは、例えば、上記のようなイオン交換  
20 基、 $SO_2NHSO_2-$  のような基を有さない繰り返し単位が挙げられる。

上記のような新水生と疎水性の繰り返し単位が高分子中に共存すると、これら繰り返し単位は化学的に異なるため、繰り返し単位間の相互作用により、通常、ナノメートルのサイズで親水性の繰り返し単位からなる領域および疎水性の繰り返し単位からなる領域、すなわち疎水部からなる領域と親水部からなる領域に相分離する。

本発明においては、これらの領域はそれぞれ連続した相分離構造であることが好ましく、膜厚方向に平行に連続した相分離構造（図1に相当）であることより好ましい。

かかる相分離構造を形成する高分子電解質の代表例としては、例えば（A）

- 5 脂肪族炭化水素からなる高分子の主鎖に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（B）主鎖の一部または全部の水素原子がフッ素で置換された脂肪族炭化水素からなる高分子に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（C）主鎖が芳香環を有する高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（D）主鎖に実質的に炭素原子を含まないポリシロキサン、ポリホスファゼンなどの高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質；（E）上記（A）～（D）の高分子電解質にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入される前の高分子を構成する繰り返し単位から選ばれるいずれか2種以上の繰り返し単位からなる共重合体に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（F）主鎖あるいは側鎖に窒素原子を含む高分子に、硫酸やリン酸等の酸性化合物がイオン結合により導入された高分子電解質等が含まれる。

上記（A）の高分子電解質には、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）スルホン酸等が含まれる。

- 20 また上記（B）の高分子電解質には、Nafion（デュポン社の登録商標、以下同様）に代表される側鎖にパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルカンである高分子、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されるスルホン酸型ポリスチレンーグラフトーエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE、例えば特開平9-102322号公報）や、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta$ -トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、

これにスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)ーグラフトーE T F E膜(例えば、米国特許第4, 012, 303号及び米国特許第4, 605, 685号)等が含まれる。

上記(C)の高分子電解質には、主鎖が酸素原子等のヘテロ原子で中断されているものであってもよく、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリイミド、ポリ((4-フェノキシベンゾイル)-1,4-フェニレン)、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニルキノキサレン等の高分子にスルホン酸基が導入されたもの、スルホアリール化ポリベンズイミダゾール、スルホアルキル化ポリベンズイミダゾール、ホスホアルキル化ポリベンズイミダゾール(例えば、特開平9-110982)、ホスホン化ポリ(フェニレンエーテル)(例えば、J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969 (1974))等が含まれる。

また上記(D)の高分子電解質には例えば、ポリホスファゼンにスルホン酸基が導入されたもの、Polymer Prep., 41, No. 1, 70 (2000)に記載の、ホスホン酸基を有するポリシロキサン等が含まれる。

上記(E)の高分子電解質には、ランダム共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入された高分子電解質、交互共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入された高分子電解質、ブロック共重合体にスルホン酸基および/またはホスホン酸基が導入された高分子電解質が含まれる。ランダム共重合体にスルホン酸基が導入された高分子電解質には、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホン-ジヒドロキシピフェニル共重合体を含まる(例えば、特開平11-116679号公報。)

また上記(F)の高分子電解質には例えば、特表平11-503262号公報に記載の、リン酸を含有せしめたポリベンズイミダゾール等が含まれる。

上記(E)の高分子電解質に含まれるブロック共重合体において、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を持つブロックの例としては、例えば特開2

001-250567号公報に記載のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つプロックが挙げられる。

本発明における高分子電解質は、プロック共重合体、グラフト共重合体であることが好ましく、なかでも上記（C）のような主鎖が芳香環を有する高分子が好ましく、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子がより好ましい。

本発明に使用される高分子電解質の重量平均分子量は、通常約1000～約1000000程度であり、イオン交換基当量重量は、通常約500～約5000g／モル程度である。

10 また通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤、等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用しても良い。

本発明では上記のような高分子電解質であって、後述する多孔質基材の平均細孔直径d（nm）との関係が前記式（1）を満たすものが選定される。

ここで、多孔質基材の微細孔の平均細孔直径d（nm）としては、バブルポ15 イント法（ASTM F316-86）により求めた値が好ましく用いられる。

平均細孔直径dは、通常1～1,000,000nm程度、好ましくは30～10,000nm程度、より好ましくは50～1,000nm程度である。

本発明で用いる多孔質基材は、高分子電解質をその細孔内に有し、高分子電解質膜の強度や柔軟性、耐久性のさらなる向上のために使用される。そのため、20 上記使用目的を満たす多孔質状のものであれば良く、例えば多孔質膜、織布、不織布、フィブリル等が挙げられ、その形状や材質によらず用いることができる。

また耐熱性や、物理的強度の補強効果の観点から、脂肪族系、芳香族系高分子または、含フッ素高分子が好ましい。

25 ここで、脂肪族系高分子としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なおここで言うポリエチレンとはポリエチレンの

結晶構造を有するエチレン系のポリマーの総称であり、例えばエチレンと他のモノマーとの共重合体を含み、具体的には直鎖状低密度ポリエチレン（LDPE）と称されるエチレン、 $\alpha$ -オレフィンとの共重合体や超高分子量ポリエチレンなどを含む。またここでいうポリプロピレンはポリプロピレンの結晶構造を有するプロピレン系のポリマーの総称であり、一般に使用されているプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体など（これらはエチレンや1-ブテンなどとの共重合体である）を含むものである。

芳香族系高分子としては、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン等が挙げられる。

また、含フッ素高分子としては、例えば分子内に炭素-フッ素結合を少なくとも1個有する熱可塑性樹脂が挙げられる。通常は、脂肪族系高分子の水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された構造のものが好適に使用される。

その具体例としては、例えばポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルエーテル）、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン）が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、これらのフッ素系樹脂は、機械的強度の良好さから平均分子量が10万以上のものが好ましい。

かかる多孔質基材を固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、その膜厚は、通常約1～約100μm、好ましくは約3～約30μm、さらに好ましくは約5～約20μmであり、空隙率は通常約20～約98%、好ましくは約40～約95%である。

多孔質基材の膜厚が薄すぎると高分子電解質複合膜の強度補強の効果あるいは、柔軟性や耐久性を付与するといった補強効果が不十分となり、ガス漏れ（ク

ロスリーク)が発生しやすくなる。また膜厚が厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた高分子電解質複合膜が固体高分子型燃料電池の隔膜として不十分なものとなる。空隙率が小さすぎると高分子電解質複合膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔質基材自体の強度が弱くなり補強効果が低減する。

5 次に、高分子電解質複合膜の製造方法について説明する。

本発明の製造方法は、前記式(1)を満たす高分子電解質と多孔質基材とを用いる。

高分子電解質と多孔質基材とを複合化して高分子電解質複合膜とする方法は、例えば高分子電解質を溶液にし、この溶液中に多孔質基材を含浸し、多孔質基材を取り出した後に溶媒を乾燥させて複合膜を得る方法や、該溶液を多孔質基材に塗布し、溶媒を乾燥させて複合膜を得る方法、多孔質基材に減圧下でこの溶液を接触させ、その後常圧に戻す事で溶液を多孔質基材の細孔内に含浸させ、溶媒を乾燥させて複合膜を得る方法等が挙げられる。

ここで、高分子電解質の溶液を用いる場合、溶媒としては、高分子電解質を溶解可能であり、その後に比較的容易に除去し得るものであるならば特に制限はなく、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール、エチレンギリコールモノメチルエーテル、エチレンギリコールモノエチルエーテル、プロピレンギリコールモノメチルエーテル、プロピレンギリコールモノエチルエーテル等のアルキレンギリコールモノアルキルエーテルなどが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。高分子電解質に対する溶解性の観点から、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジクロロメタン・メタノール混合溶媒が好ましい。

本発明の高分子電解質複合膜は多孔質基材の微細孔中に高分子電解質を有するものであり、多孔質基材の表面に高分子電解質層を有していても良い。

本発明の高分子電解質複合膜に、さらに電解質膜や高分子電解質複合膜を積層してもよく、例えば（高分子電解質複合膜／電解質膜）、（電解質膜／高分子電解質複合膜／電解質膜）等の層構成や、さらにこれらを重ね合わせた（電解質膜／高分子電解質複合膜／電解質膜／高分子電解質複合膜／電解質膜）等の層構成も好適な態様である。各層構成中でそれぞれの高分子電解質複合膜および/または電解質膜は互いに異なっていても同じであっても良い。

10 次に本発明の高分子電解質複合膜を用いた燃料電池について説明する。

燃料電池は、互いに対抗して配設されたガス拡散電極のアノード及びカソードと、両電極に接触しながらその間に介在し、イオンを選択的に通過させる高分子電解質膜からなる膜電極接合体によって構成される単位電池を、ガス流通手段を設けたセパレーターを介して交互に複数個積層され構成されている。この燃料電池において、水素、改質ガス、メタノール等の燃料がアノードに、酸素などの酸化剤がカソードに供給されることによって起こる電気化学反応を利用して、すなわち燃料が電気触媒的に酸化されると同時に酸化剤が電気触媒的に還元されて化学反応エネルギーが直接電気エネルギーに変換されることによって発電されるものである。

20 ここで、触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されたものが好ましく用いられる。

25 集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質シートと接合させる方法については、例えば、J. Electrochim. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されて 5 いる方法等の公知の方法を用いることができる。

### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により 10 なんら限定されるものではない。

#### <多孔質基材>

特開平2002-309024に準じて製造した下記のポリエチレン製多孔質膜を用いた。平均細孔直径は、バブルポイント法 ASTM F316-8 6 で求めた値を示した。

15 ポリエチレン製多孔質膜A：平均細孔直径  $d = 60 \text{ nm}$   
ポリエチレン製多孔質膜B：平均細孔直径  $d = 40 \text{ nm}$

#### <高分子電解質複合膜の評価>

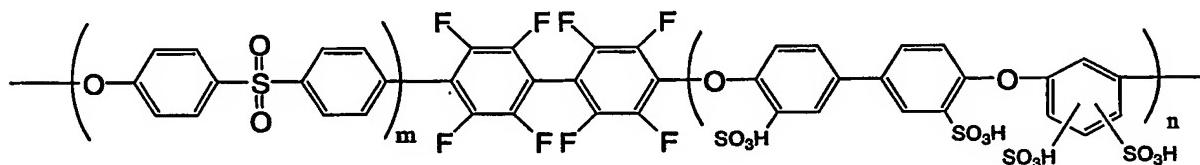
高分子電解質複合膜の両面に、繊維状のカーボンに担持された白金触媒と集 20 電体としての多孔質性のカーボン織布を接合した。該ユニットの一面に加湿酸素ガス、他面に加湿水素ガスを流し発電特性を測定した。

#### 参考例1（高分子電解質の製造例）

4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (DOD) 167. 59 g (900 mm 25 o 1) とベンゾフェノン 600 g を加熱攪拌溶解させた後、炭酸カリウムを 1 32. 68 g (960 mm o 1)、トルエン 180 ml を加えて加熱し共沸脱水後、180°Cでm-ジプロモベンゼン 200. 52 g (850 mm o 1) を

添加し、続いて臭化銅（I）0.43 g（3 mmol）を加え、200°C、6時間保温攪拌した。反応液を冷却し、塩酸/メタノール/アセトンの重量比を（2/170/30）とした溶液中に注ぎ、析出したポリマーを濾過し、水洗、メタノール洗浄後減圧乾燥し、ポリマーa1を製造した。

- 5 続いてスミカエクセルPES5003P（住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン）144 gと上記のポリマーa1 48 gをDMAcに溶解し、続いて炭酸カリウム4.84 g(35.0mmol)とデカフルオロビフェニル9.52 g(28.5mmol)を加え80°Cで4 h攪拌した。冷却し、希塩酸に反応混合物を注いでポリマーを沈殿させた。水、メタノールで洗浄しブロック共重合体a10を得た。次いでこのa2を得た。次いでこのa2を常法により濃硫酸でスルホン化することにより、下記スルホン化ブロック共重合体Aを得た。



スルホン化ブロック共重合体Aのイオン交換容量は1.4 meq/gであった。

- 15 このものは、<sup>1</sup>H-NMR測定により、a1由来部のみがスルホン化され親水部となり、PES5003P由来部は疎水部となっていることが確認された。

このスルホン化ブロック共重合体Aを用い、DMAcに25 wt %の濃度に溶解した高分子電解質溶液を調製し、ガラス板上にキャスト後、80°Cで常圧乾燥させた。得られた高分子電解質膜（1）を透過型電子顕微鏡で測定した結果、疎水性ドメインと親水性ドメインの大きさの和、a+bは50 nmであった。

## 参考例2 (高分子電解質の製造例)

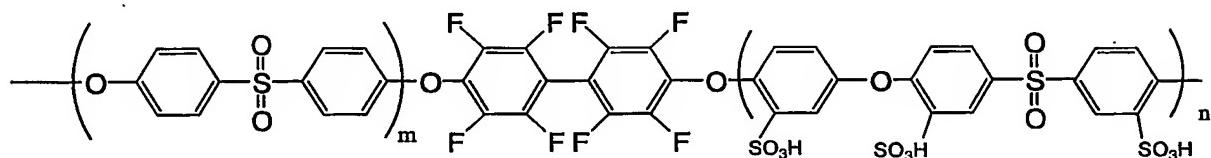
### (ポリエーテルスルホン類(b1)の合成)

窒素雰囲気下で水酸基末端のポリエーテルスルホン（住友化学工業社製スマカエクセルPES 4003P）1500gを4000m<sup>l</sup>のDMAcに溶解させた。さらに炭酸カリウム13g、トルエン600m<sup>l</sup>を加え加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。室温まで放冷5後デカルオロビフェニル123.2g(368.8mmol)を加えて100℃まで徐々に加熱しながら反応を行った。その後、反応液をメタノールに投入して重合体を析出させて、ろ過、乾燥を行い、ポリエーテルスルホン類（b1）を得た。このポリエーテルスルホン類（b1）は、末端にノナフルオロビフェニルオキシ基が置換したポリエーテルスルホンである。

10

## (ブロック共重合体Bの合成)

窒素雰囲気下でヒドロキノンスルホン酸カリウム96.8g(0.424mol)、4、4'－ジフロオロジフェニルスルホン－3，3'－ジスルホン酸カリウム202.9g(0.414mol)および炭酸カリウム61.6g(0.445mol)を2600m<sup>l</sup>のDMSOに溶解させた。その後トルエン500m<sup>l</sup>を加え加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。170℃



にて7時間加熱攪拌しその後室温まで放冷しポリマー（b2）を得た。これに上記ポリエーテルスルホン類（b1）を350g加え、140℃まで徐々に加熱しながら反応を行った。その後、反応液をメタノールに投入して重合体を析出させて、ろ過、95℃で約5倍量の熱水で2回洗浄後、乾燥を行い、下記スルホン化ブロック共重合体Bを得た。

スルホン化ブロック共重合体BのGPCによるポリスチレン換算分子量はM

$n = 72000$ 、 $M_w = 390000$ 、イオン交換容量は $1:43\text{ meq/g}$ であった。このものは、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、スルホン化されているポリマー（b2）由来部が親水部となり、ポリエーテルスルホン類（b1）由来部は疎水部となっているブロック共重合体であることが確認された。

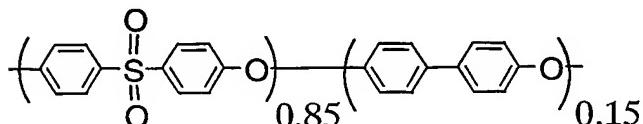
5 このスルホン化ブロック共重合体Bを用い、NMPに25.5wt%の濃度に溶解した高分子電解質溶液を調製し、ガラス板上にキャスト後、80℃で常圧乾燥させた。得られた高分子電解質膜（2）を透過型電子顕微鏡で測定した結果、疎水性ドメインと親水性ドメインの和、 $a+b$ は19nmであった。

#### 10 参考例3 (高分子電解質の製造例)

参考例2で得たスルホン化ブロック共重合体Bと下記により合成したホスホン酸基含有ポリマーとの90:10重量比混合物を用い、NMPに27wt%の濃度に溶解した高分子電解質溶液を調製し、ガラス板上にキャスト後、80℃で常圧乾燥させた。得られた高分子電解質膜（3）を透過型電子顕微鏡で測定した結果、疎水性ドメインと親水性ドメインの和、 $a+b$ は19nmであった。

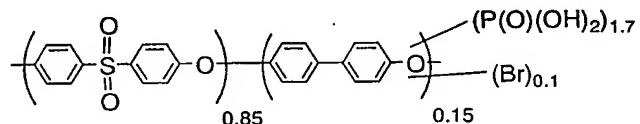
#### (安定化添化剤 ホスホン酸基含有ポリマーの合成)

特開平10-021943記載の方法に準拠し、溶媒としてのジフェニルスルホン、炭酸カリウムの存在下、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシビフェニルと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンを7:3:10のモル比にて反応させることにより、下記のランダム共重合体を調整した。



次いで、特開2003-282096に記載の方法に準拠しこの共重合体をプロモ化、ホスホン酸エステル化、加水分解することにより、4,4'-ビフェ

ノール由来のユニット 1つに対して Br が約 0.1 個、ホスホン酸基が約 1.7 個置換された下記ホスホン酸基含有ポリマーを得た。



### 実施例 1～3

- 5 ポリエチレン製多孔質膜 A をガラス板上に固定し、該多孔質膜上に参考例 1  
～3 と同様に調製した高分子電解質溶液を滴下した。ワイヤーコーターを用い  
て高分子電解質溶液を多孔質膜上に均一に塗り広げ、0.3 mmクリアランス  
のバーコーターを用いて塗工厚みをコントロールし、80℃で常圧乾燥した。  
その後 1 mol/L の塩酸に浸漬し、さらにイオン交換水で洗浄することによ  
10 って高分子電解質複合膜を得た。

このものについて、燃料電池特性評価を行い、結果を表 1 に示した。

### 比較例 1

- 15 ポリエチレン製多孔質膜 B を用いる以外は、実施例 1 に準拠して実施するこ  
とによって高分子電解質複合膜を得た。このものについて、燃料電池特性評価  
を行い、結果を表 1 に示した。

表 1

	<u>電圧 E(V)</u>	<u>0.8</u>	<u>0.6</u>	<u>0.4</u>	<u>0.2</u>
20	<u>電流値 I (A/cm<sup>2</sup>)</u>				
	実施例 1	0.08	0.40	0.98	1.28
	実施例 2	0.20	0.89	1.40	1.70
	実施例 3	0.17	0.17	1.10	1.40
	比較例 1	0.06	0.10	0.21	0.35

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、高分子電解質として、固体状態において疎水部と親水部の相分離構造を形成し、かつ該相分離構造における疎水性ドメインの大きさと親水性ドメインの大きさの和が、多孔質基材の微細孔の平均細孔直径以下であるという特定の高分子電解質を用いることにより、高い発電性能を示す高分子電解質複合膜を提供し得る。

また本発明の高分子電解質複合膜は、高い発電性能を示すので、燃料として、水素を使用する燃料電池のみならずメタノール等のアルコールを使用する例え  
10 ばダイレクトメタノール型燃料電池等の電解質膜として有利である。

## 請求の範囲

1. 多孔質基材の微細孔中に、疎水部と親水部とからなる高分子電解質を有する高分子電解質複合膜であって、該高分子電解質の疎水部と親水部の各相が下  
5 式（1）を満たす高分子電解質複合膜。

$$a + b \leq d \quad (1)$$

（式中、 $a$ は疎水性ドメインの大きさ（nm）、 $b$ は親水性ドメインの大きさ（nm）、 $d$ は多孔質基材の微細孔の平均細孔直径（nm）を表す。）

10 2. 式（1）が  $a + b \leq d/2$  である請求項 1 記載の高分子電解質複合膜。

3.  $a + b$ が 3 nm 以上である請求項 1 記載の高分子電解質複合膜。

4.  $a + b$ が 10 nm 以上である請求項 1 記載の高分子電解質複合膜。

15

5.  $a + b$ が 200 nm 以下である請求項 1 または 3 記載の高分子電解質複合膜。

20 6.  $a + b$ が 100 nm 以下である請求項 1 または 4 記載の高分子電解質複合膜。

7. 親水性の繰り返し単位がイオン交換基を有する繰り返し単位である請求項 7 記載の高分子電解質複合膜。

25 8. イオン交換基が、陽イオン交換基または陰イオン交換基である請求項 8 記載の高分子電解質複合膜。

9. 陽イオン交換基が $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-PO(OH)_2$ 、 $-POH(OH)$ 、 $-Ph(OH)$ （Phはフェニル基を表す）からなるグループから選ばれる少なくとも1である請求項9記載の高分子電解質複合膜。

5 10. 陰イオン交換基が $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR'R''^+$ 、 $-NH_3^+$ 等（R：アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を表す）からなるグループから選ばれる少なくとも1である請求項9記載の高分子電解質複合膜。

11. 高分子電解質が疎水部と親水部が膜厚方向に平行に連続した相分離構造  
10 を有する高分子電解質複合膜。

12. 多孔質基材と、疎水部と親水部を有しあつ疎水部と親水部の各相が下式  
(1) を満たす高分子電解質とを複合化する高分子電解質膜の製造方法。

$$a + b \leq d \quad (1)$$

15 (式中、aは疎水性ドメインの大きさ（nm）、bは親水性ドメインの大きさ（nm）、dは多孔質基材の微細孔の平均細孔直径（nm）を表す。)

13. 高分子電解質を溶媒に溶解し、該溶液中に多孔質基材を含浸し、多孔質基材を取り出した後に溶媒を乾燥して多孔質基材と高分子電解質を複合化する  
20 請求項13に記載の高分子電解質膜の製造方法。

14. 高分子電解質を溶媒に溶解し、該溶液を多孔質基材に塗布し、溶媒を乾燥して多孔質基材と高分子電解質を複合化する請求項13に記載の高分子電解質膜の製造方法。

15. 高分子電解質を溶媒に溶解し、該溶液と多孔質基材とを減圧下で接触させ、その後常圧に戻し、溶媒を乾燥して多孔質基材と高分子電解質を複合化する請求項13に記載の高分子電解質膜の製造方法。

5 16. 請求項1記載の高分子電解質複合膜からなる燃料電池。

1/1

5

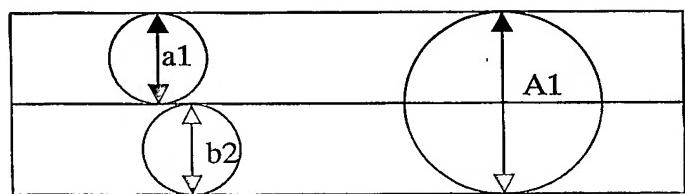
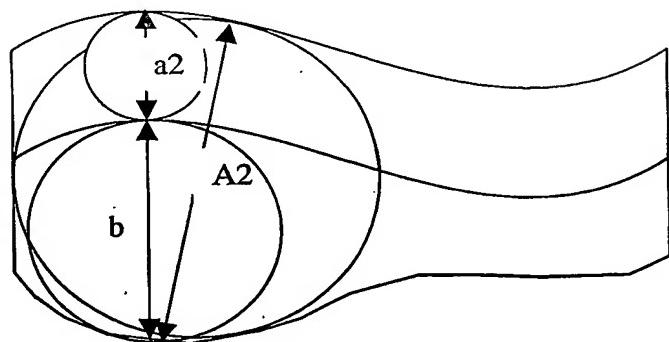


図 1

10



15 図 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009454

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-252037 A (Canon Inc.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; Par. No. [0057]; Fig. 1 & US 2002/0132169 A1 Claims; Fig. 1	11 1-10, 12-16
A	JP 2002-42550 A (Canon Inc.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-10, 12-16
A	JP 2002-42549 A (Canon Inc.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-10, 12-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
09 September, 2004 (09.09.04)Date of mailing of the international search report  
21 September, 2004 (21.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/009454

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-173799 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims; Par. No. [0034] & US 2002/0187377 A1 Claims; Par. No. [0094]	13-15
A	JP 2003-17090 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 January, 2003 (17.01.03), Claims; Par. Nos. [0049] & US 2003/044669 A1 Claims; Par. No. [0078]	13-15

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-252037 A (キャノン株式会社) 2002. 09. 06 【特許請求の範囲】、【0057】、【図1】	11
A	& US 2002/0132169 A1 Claims, FIG.1	1-10, 12-16
A	JP 2002-42550 A (キャノン株式会社) 2002. 02. 0 8 【特許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	1-10, 12-16
A	JP 2002-42549 A (キャノン株式会社) 2002. 02. 0 8 【特許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	1-10, 12-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

09. 09. 2004

## 国際調査報告の発送日

21. 9. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

前田 寛之

4X 2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-173799 A (住友化学工業株式会社) 2003. 0 6. 20 【特許請求の範囲】、【0034】 & US 2002/0187377 A1 Claims, [0094]	13-15
A	JP 2003-17090 A (住友化学工業株式会社) 2003. 0 1. 17 【特許請求の範囲】、【0049】 & US 2003/044669 A1 Claims, [0078]	13-15